

## ZnO ALE를 위한 Si, sapphire기판의 ECR 플라즈마 전처리

임종민 · 신경철 · 이종무<sup>†</sup>  
인하대학교 금속공학과

### ECR Plasma Pretreatment on Sapphire and Silicon Substrates for ZnO ALE

Jongmin Lim, Kyoungchul Shin and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Materials science & Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2004년 2월 2일 받음, 2004년 5월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** Recently ZnO epitaxial layers have been widely studied as a semiconductor material for optoelectronic devices. Sapphire and silicon are commonly selected as substrate materials for ZnO epitaxial growth. In this communication, we report the effect of the ECR plasma pretreatment of sapphire and silicon substrates on the nucleation in the ZnO ALE(atomic layer epitaxy). It was found that ECR plasma pretreatment reduces the incubation period of the ZnO nucleation. Oxygen ECR plasma enhances ZnO nucleation most effectively since it increases the hydroxyl group density at the substrate surface. The nucleation enhancing effect of the oxygen ECR plasma treatment is stronger on the sapphire substrate than on the silicon substrate since the saturation density of the hydroxyl group is lower at the sapphire surface than that at the silicon surface.

**Key words** pretreatment, plasma, ALE, ZnO

### 1. 서 론

Zinc Oxide(ZnO)는 우수한 전기적, 광학적, 그리고 압전 특성으로 인해 지난 수십년 동안 많은 연구가 수행되고 있는 재료로서, 표면 음향 소자, 투명 전극 등에 응용 가능성이 매우 크다.<sup>1-3)</sup> 한편 최근에는 고품위 ZnO 박막을 토대로 한 LED(Light Emitting Diode), LD(Laser Diode), 자외선 검출기 등의 광소자용 반도체 재료로서의 가능성 때문에 그 중요성이 크게 증가하여 많은 연구가 집중되고 있다.<sup>4)</sup>

결정성이 뛰어난 epitaxial ZnO박막을 증착하기 위하여 ZnO와 격자불일치도가 작은 sapphire (0001) 기판이 주로 쓰인다. 그러나 sapphire는 저항값이 크며 또한 비용이 높은 단점이 있다. 이러한 관점에서 Si 기판이 광소자 제작용으로 관심을 모으고 있으며<sup>5)</sup> Si의 열팽창계수가  $3.57 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 ZnO의 열팽창계수인  $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 와 비슷하여 ZnO 성장에 더욱 안정적이다.

Atomic Layer Epitaxy(ALE)는 원자스케일로 두께를 제어할 수 있는 박막 증착법이며 일반적으로 Chemical Vapor Deposition(CVD)법에 비해 낮은 온도에서 공정이 이루어진다. 또한 전형적인 ALE법은 매우 평탄하고 균일한 막을 증착시킬 수 있다. ALE법에 의한 ZnO증착

또한 상대적으로 저온에서 이루어진다.<sup>6-9)</sup> ALE 공정에서는 Diethylzinc (DEZn)과 H<sub>2</sub>O 같은 소스물질의 챔버 내 농도나 기판 온도 등의 공정매개변수에 의해 precursor의 surface migration이 영향을 받으며 기판의 오염도와 표면의 반응성 또한 precursor의 표면확산을 제한하는 중요한 요소이다.

일반적으로 ZnO 증착 전에 습식세정을 실시하나 근래 들어 plasma 전처리세정이 일부 연구자들에 의해 도입되고 있다. Yamachi 등은 sapphire 표면에 Ar plasma 전처리 세정을 하여 ZnO의 발광강도를 증가시켰다고 보고하였으며,<sup>10,11)</sup> Chen 등은 O<sub>2</sub> plasma 의해 전처리 세정된 sapphire 기판이 smooth하고 깨끗하여 ZnO의 epitaxial 성장에 적합하다고 보고하였다.<sup>12)</sup> 본 실험에서는 sapphire (0001) 기판과 p-type Si (100) 기판에 대한 ECR plasma 전처리가 ALE-ZnO 초기 성장에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

### 2. 실험 방법

p-type Si (100), sapphire (0001)의 두 가지 기판이 사용되었다. 깨끗한 기판표면을 얻기 위하여 습식세정을 실시하였는데, 우선 Si wafer에 대하여는 5%의 불산용액에 dipping 한 후 DI water rinsing을 실시하였다. sapphire wafer에 대하여는 가열된 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 혼

<sup>†</sup>E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

합 용액으로 화학처리를 한 후 DI water rinsing을 실시하였다. 그리고 나서 질소 가스로 wafer를 건조시켰었다. 이어서 Si, sapphire 기판을 ECR plasma chamber에 장입하여 각각 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar ECR plasma로서 전처리 세정을 실시하였다. ECR plasma 전처리 공정조건은 다음과 같다. 지름 160 mm, 높이 150 mm의 원통형 stainless chamber에 microwave power 300 W, 2.45 GHz의 plasma를 발생시키고 시편을 10분간 노출시켰었다. (본 실험에서는 ECR plasma만을 사용하였으므로 이후로 편의상 ECR의 표기는 생략함) 시편은 electromagnet의 중심에서 20 cm 아래에 위치시켰었고 이때의 기판온도는 상온(298 K)이었다. 초기진공은  $5 \times 10^{-6}$  torr, 유입가스의 유량은 15 sccm, 공정압력은 약  $5 \times 10^{-3}$  torr로 유지시켰었다.

플라즈마 전처리 후 ALE법으로 Si와 sapphire 기판에 ZnO 박막을 성장시켰었다. Diethylzinc (DEZn)와 H<sub>2</sub>O를 zinc와 산소의 precursor로 각각 사용하였다. 각 소스의 reservoir는 5°C로 유지시켰었고 두 소스 가스는 분리된 관을 따라 순차적으로 챔버에 공급되었으며 공급된 소스는 질소가스로 purge 되었으며 pulsing sequence는 컴퓨터로 제어되었다. 각 pulse 시간은 DEZn/purge/H<sub>2</sub>O/purge의 순으로 0.2/5/2/5(sec) 였으며 증착 cycle은 20-70회 범위에서 실시하였고, 공정압력은 0.1-0.3 torr의 범위에서 변동하였다. ALE 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

전처리 세정의 효과는 ZnO 핵생성의 잠복기(incubation period)를 관찰하여 평가하였다. 박막의 성장은 scanning electron microscopy (SEM)과 surface profiler (Deptek 3)로서 측정하였고 Auger electron emission spectrometry (AES)분석을 통하여 막의 조성으로 연속막 형성여부를 판단하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ALE법에 의한 ZnO의 성장 시 ZnO박막의 성장은 소스의 공급 즉시 이루어지지 않는다. 대략 첫 수십 사이

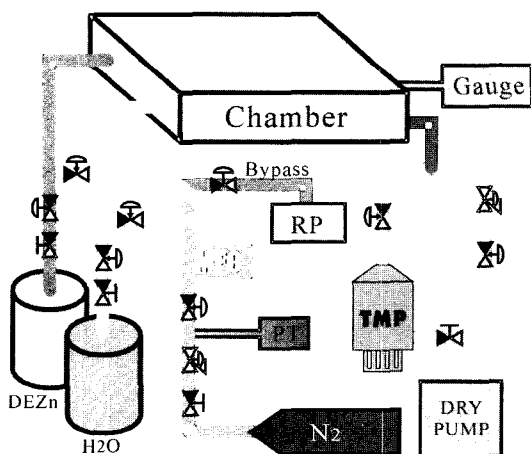


Fig. 1. Schematics of the ZnO ALE system.

클의 공정에서는 막성장이 이루어지지 않고 잠복기를 가진다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 SEM 으로 ZnO의 막성장을 관찰하였으며 SEM 해상도의 제약으로 정확한 막성장 시작의 순간을 관찰하지는 못하였으나 막 성장시 일정한 크기가 될 때까지 결정립 크기가 성장하기 때문에 막표면 사진으로도 막 성장의 상대적 비교가 가능하였다. Figs. 2, 3은 30 cycle에서의 박막 표면사진이다. Si와 sapphire 기판에서 O<sub>2</sub> plasma 처리를 한 경우만이 표면에 확실한 막성장이 관찰된다. 30 cycle 이후로는 막성장이 무난하게 진행되어 50 cycle 에서는 전처리 안된 sapphire 시편에서만 더딘 막성장을 나타냈다(Figs. 4, 5). ALE 공정은 cycle당 막 성장두께가 일정하므로 30, 50, 70 cycle에서의 성장막의 두께를 각각 측정하고 linear fitting을 통하여 막성장이 시작되는 cycle을 추정하였다(Fig. 6).

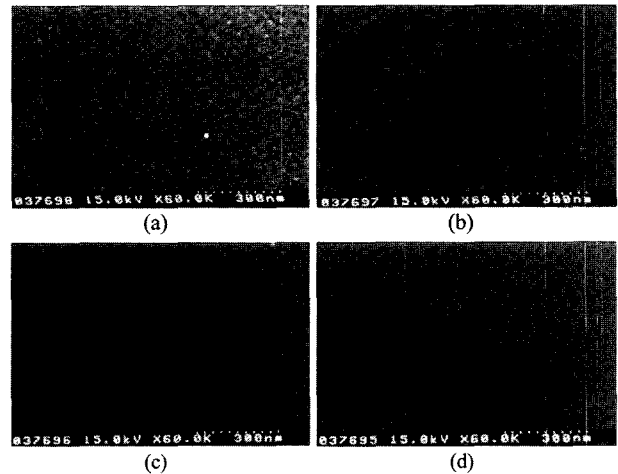


Fig. 2. Scanning electron microscopic images of ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy(ALE) for 30 cycles on sapphire pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

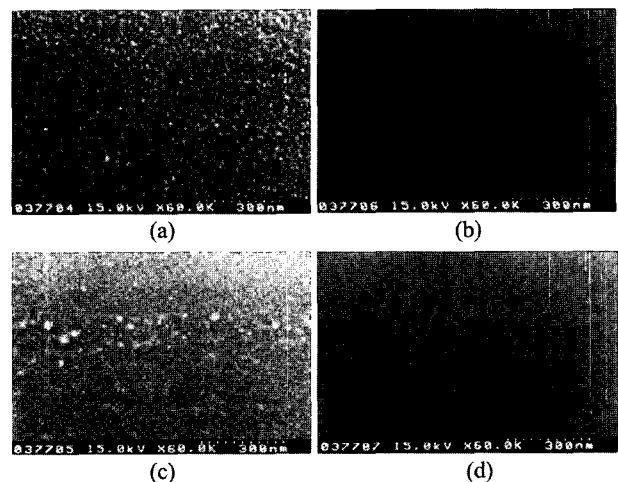


Fig. 3. Scanning electron microscopic images of ZnO thin films grown by ALE for 30 cycles on Si pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

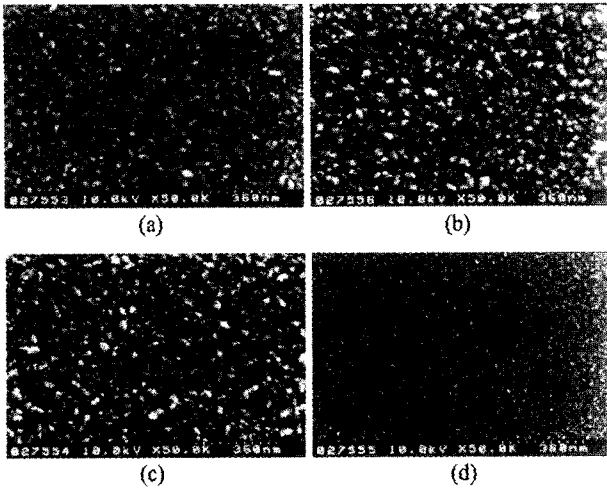


Fig. 4. Scanning electron microscopic images of ZnO thin films grown by ALE for 50 cycles on sapphire pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

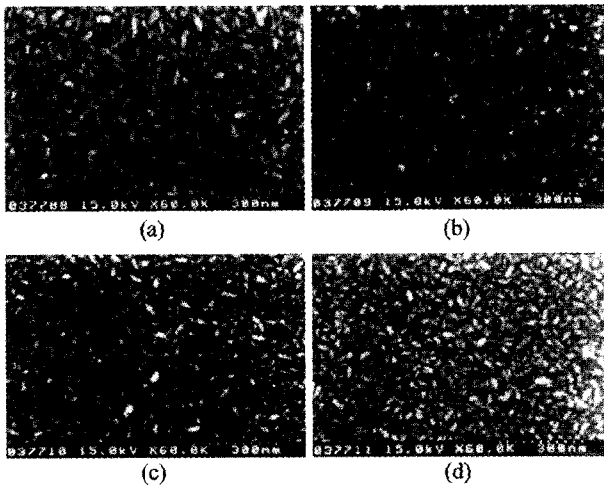


Fig. 5. Scanning electron microscopic images of ZnO thin films grown by ALE for 50 cycles on Si pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

이 결과에 따르면 Si, sapphire 기판에 대한 plasma 전처리가 막성장을 촉진시켜 incubation period를 감소시킴으로 두꺼운 막을 얻을 수 있었다. 특히 O<sub>2</sub> plasma 전처리를 실시한 경우 가장 두꺼운 막을 얻었고 Ar과 H<sub>2</sub> plasma 전처리 순으로 효과를 나타내었으며 전처리 하지 않은 경우 막성장이 가장 늦게 시작되었다. 여기서 특기할 만한 점은 전처리 하지 않은 경우, Si에 비하여 sapphire 기판 상에서 막성장이 더 늦으며 O<sub>2</sub> plasma 전처리를 실시함으로써 Si과 sapphire 기판 상의 막성장 시작이 거의 비슷하게 되었다는 것이다.

Figs. 7, 8은 50 cycle 증착된 시편의 깊이 따른 막 조성을 나타낸 AES 분석결과이다. Si기판을 사용한 모든 경우에는 박막표면이 Zn, O의 2성분 조성만이 검출되었지만(Fig. 8) sapphire 기판에서는 O<sub>2</sub> plasma 전처리

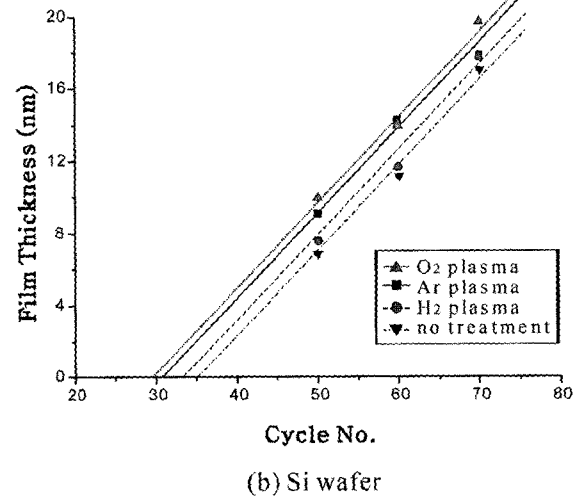
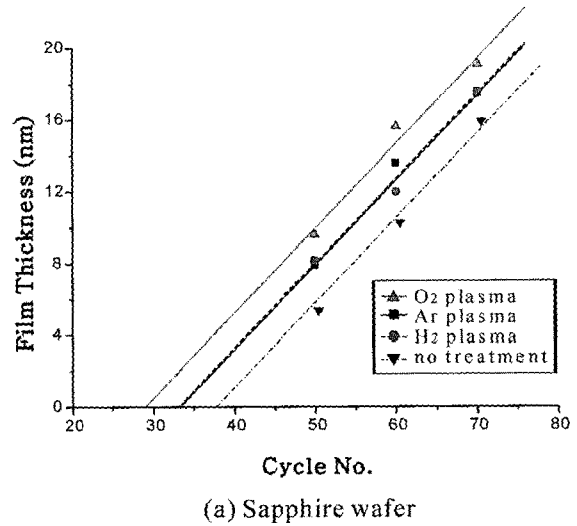


Fig. 6. Thickness of ZnO films grown on (a) sapphire (b) Si.

를 실시한 시편만이 표면에서 ZnO 조성을 보였을 뿐 그의 시편에서는 sapphire 기판의 성분인 Al이 다량 검출되었으며 O의 함량도 증가되었다(Fig. 7). 이는 50 cycle 시편의 SEM 사진에서 모든 sapphire 시편이 연속막의 성장을 보인 것과는 대조되는 결과로서 실제로는 O<sub>2</sub> plasma를 처리하지 않은 경우에는 ZnO 성장막이 기판전체에 완전히 포화되지 못한 것으로 보인다.

플라즈마 표면처리는 일반적으로 표면의 특성을 변화시키는 효과적인 방법으로 알려져 있으나 Si, sapphire 기판상의 ZnO 막성장을 촉진시키는 메커니즘은 확실하지 않다. 본 연구에서 plasma 전처리 효과는 Ar과 H<sub>2</sub>의 경우 표면기판의 오염물이 제거됨으로서 나타난다. Ar plasma는 Ar 이온에 의해 기판 표면이 sputter-off되어 오염물을 제거하며 H<sub>2</sub> plasma는 수소 이온이 표면과 반응하여 유기물 등 오염물을 제거하여 막성장을 촉진시키는 것으로 사료된다. 또한 O<sub>2</sub> plasma의 효과는 오염물 제거 외에도 기판에 대한 O<sub>2</sub> plasma의 처리가 기판상의 hydroxyl group을 증가시키기 때문으로 보인다. 기판상의

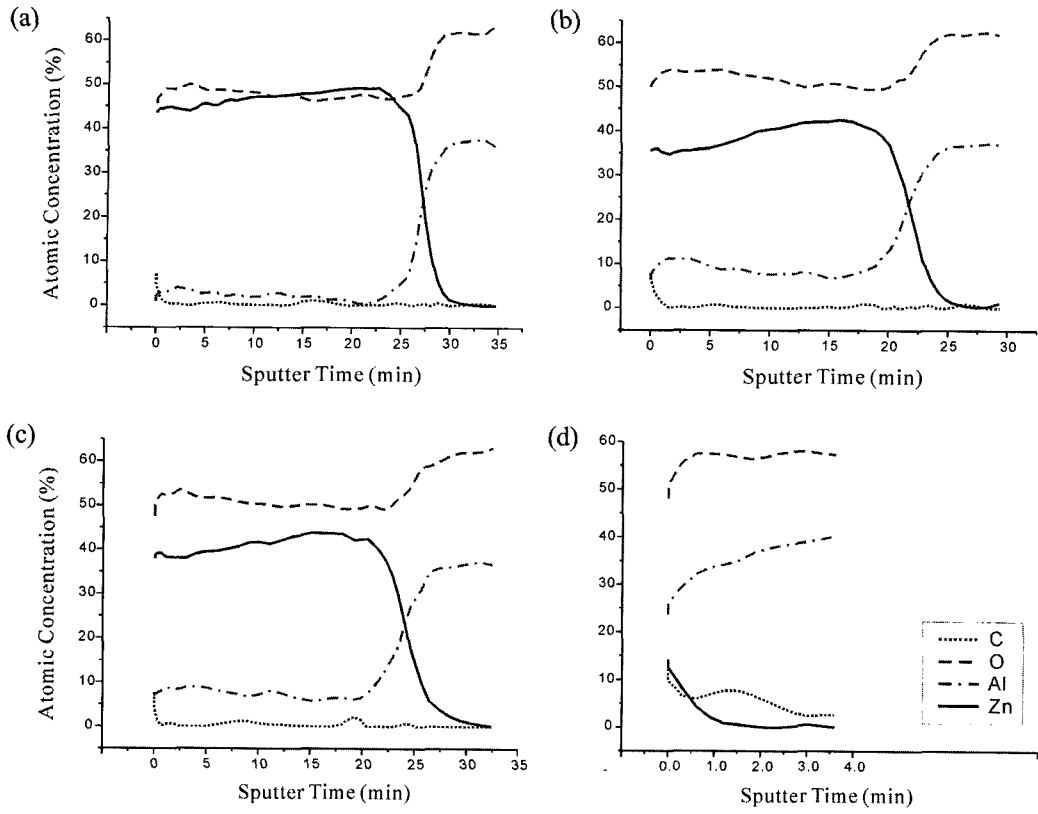


Fig. 7. AES depth profiles of ZnO thin films grown by ALE for 50 cycles on sapphire pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

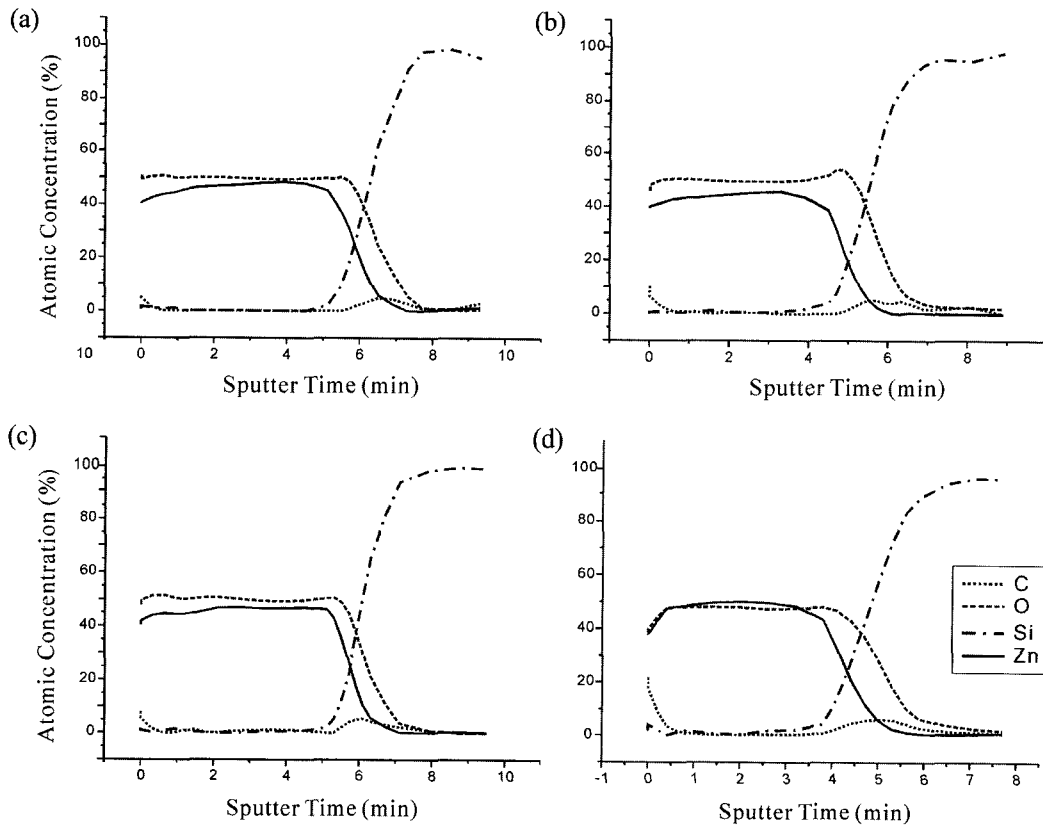
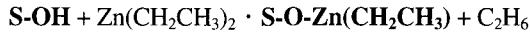


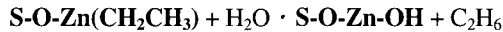
Fig. 8. AES depth profiles of ZnO thin films grown by ALE for 50 cycles on Si pretreated with (a) O<sub>2</sub> plasma, (b) H<sub>2</sub> plasma, (c) Ar plasma and (d) without pretreatment.

hydroxyl group의 밀도증가는 기판표면에서 reactive site를 증가시킨다. ZnO 박막은 DEZn과 H<sub>2</sub>O 소스를 순차적 공급에 의하여 증착되는 것으로 화학 반응식은 다음과 같다.<sup>13)</sup>

DEZn pulse:



Water pulse:



여기서 굵은 글자로 표기된 것은 반응표면이다. ALE 공정에서의 화학반응들은 표면반응으로 제한되어 표면에서만 반응이 일어난다. Sapphire 기판의 경우, 초기 ZnO 성장이 일어나는 표면의 물질은 sapphire이므로 초기의 ZnO 성장은 sapphire 표면의 hydroxyl 충전 상태에 주로 좌우된다. 문헌<sup>14)</sup>에 따르면 물은 dissociative adsorption과 molecular adsorption 두 가지 형태로 sapphire 표면에 흡착되며 상온 상압에서 (0001) sapphire 표면에 포화된 hydroxyl coverage는 약  $5 \times 10^{18}/\text{m}^2$ 로서 Si 표면에서보다 작은 값을 가진다. 그러므로 전처리 하지 않은 경우 sapphire 보다 Si 기판에서 ZnO의 막성장이 늦게 일어나는 것이며, 이에 ECR O<sub>2</sub> plasma 처리를 함으로써 기판표면에 hydroxyl 충전밀도를 증가시켜 막성장이 촉진되는 것이다.

#### 4. 결 론

DEZn와 H<sub>2</sub>O 소스를 사용하여 ALE법으로 sapphire와 Si기판에 ZnO 박막을 증착하였다. 증착초기, 막성장 잠복기는 주로 기판표면의 hydroxyl 충전밀도에 영향을 받아 기판표면의 지역적 충전밀도의 차이에 의하여 ZnO 막

성장의 잠복기가 변화하였다.

ECR plasma 전처리는 ZnO 막성장의 잠복기를 감소시켰으며 특히 ECR O<sub>2</sub> plasma 전처리가 기판 표면의 hydroxyl 밀도를 증가시켜 더욱 효과적이었다. 또한 처리되지 않은 sapphire 표면은 Si 표면보다 포화 hydroxyl 충전밀도가 낮기 때문에 sapphire 표면에서의 막성장이 상대적으로 늦어지며 따라서 ECR O<sub>2</sub> plasma의 효과는 sapphire 기판에서 더욱 두드러졌다.

#### 참 고 문 헌

1. F. S. Hickmell, J. Appl. Phys., **44**, 1061 (1973).
2. R. F. Service, Science, **276**, 895 (1997).
3. T. H. Aeugle, H. Bialas, K. Heneka and W. Pleyer, Thin Solid Films, **201**, 323 (1991).
4. K.-S. Kim and H. W. Kim, JKPS, **42**, 149 (2003).
5. K. J. Yee, I. H. Lee, K. G. Lee, E. Oh, D. S. Kim and Y. S. Lim, JKPS, **42**, 216 (2003).
6. V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa and T. Suntola, Appl. Surf. Sci., **82/83**, 34 (1994).
7. A. Yamada, B. Sang and M. Konagai, Appl. Surf. Sci., **112**, 216 (1997).
8. A. W. Ott and R. P. H. Chang, Mater. Chem. Phys., **58**, 132 (1999).
9. E.-B. Yousfi, J. Fouache and D. Lincot, Applied Surface Science, **153**, 223 (2000).
10. S. Yamauchi, T. Ashiga, A. Nagayama and T. Hariu, Journal of Crystal Growth, **214**, 63 (2000).
11. S. Yamauchi, H. Handa, A. Nagayama and T. Hariu, Thin Solid Films, **345**, 12 (1999).
12. Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, Journal of Crystal Growth, **181**, 165 (1997).
13. V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa and T. Suntola, Appl. Surf. Sci., **82/83**, 34 (1994).
14. J. W. Elam, C. E. Nelson, M. A. Cameron, M. A. Tolbert and S. M. George, J. Phys. Chem. B, **102**, 7008 (1998).